# Н PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

2 日

出願年月日

2003年12月 Date of Application:

Application Number:

特願2003-403687

[ST. 10/C]:

[ J P 2 0 0 3 - 4 0 3 6 8 7 ]

出 Applicant(s): 日本ペイント株式会社

2004年

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





```
特許願
【書類名】
             03-00161
【整理番号】
             特許庁長官殿
【あて先】
             B05D 3/10
【国際特許分類】
【発明者】
             東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内
  【住所又は居所】
             松川 真彦
  【氏名】
【発明者】
             東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内
  【住所又は居所】
              牧野 一宏
  【氏名】
【発明者】
              東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社内
   【住所又は居所】
              島倉 俊明
   【氏名】
【特許出願人】
              000230054
   【識別番号】
              日本ペイント株式会社
   【氏名又は名称】
【代理人】
   【識別番号】
              100086586
   【弁理士】
              安富 康男
   【氏名又は名称】
【選任した代理人】
   【識別番号】
              100120019
   【弁理士】
              八木 敏安
   【氏名又は名称】
【先の出願に基づく優先権主張】
              特願2002-372773
   【出願番号】
              平成14年12月24日
   【出願日】
 【先の出願に基づく優先権主張】
              特願2003-150946
   【出願番号】
              平成15年 5月28日
   【出願日】
 【手数料の表示】
              033891
   【予納台帳番号】
              21,000円
   【納付金額】
 【提出物件の目録】
              特許請求の範囲 1
   【物件名】
              明細書 1
   【物件名】
               要約書 1
    【物件名】
```

【包括委任状番号】

0116684

## 【書類名】特許請求の範囲

#### 【請求項1】

ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、 並びに、イソシアネート基及び/又はメラミン基を含有する水溶性エポキシ化合物からな る化成処理剤であって、

前記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種は、前 記化成処理剤中の含有量が金属換算で20~10000ppmであり、

前記化成処理剤中の前記イソシアネート基及び/又はメラミン基を含有する水溶性エポキ シ化合物は、含有量が固形分濃度で5~5000ppmである

ことを特徴とする化成処理剤。

## 【請求項2】

ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、 水溶性エポキシ化合物、並びに、ポリイソシアネート化合物及び/又はメラミン樹脂から

なる化成処理剤であって、 前記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種は、前 記化成処理剤中の含有量が金属換算で20~10000ppmであり、

前記化成処理剤中の前記水溶性エポキシ化合物と前記ポリイソシアネート化合物及び/又 はメラミン樹脂との合計量は、固形分濃度で5~5000ppmである

# ことを特徴とする化成処理剤。

#### 【請求項3】

水溶性エポキシ化合物は、アミノ基を有する請求項1又は2記載の化成処理剤。

#### 【請求項4】

更に、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、マン ガンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属イオン(A)、銅イ オン (B) 及びケイ素含有化合物 (C) からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有す る請求項1、2又は3記載の化成処理剤。

#### 【請求項5】

ケイ素含有化合物 (C) は、シリカ、水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、アルキ ルシリケート類及びシランカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも一種である 請求項1、2、3又は4記載の化成処理剤。

#### 【請求項6】

p H は、1.5~6.5である請求項1、2、3、4 又は5 記載の化成処理剤。

#### 【請求項7】

請求項1、2、3、4、5又は6記載の化成処理剤により形成された化成皮膜を有するこ とを特徴とする表面処理金属。

#### 【請求項8】

化成皮膜は、皮膜量が化成処理剤に含まれる金属の合計量とエポキシ化合物に含まれる炭 素量との合計量で 0. 1~500 m g/m² である請求項 7 記載の表面処理金属。

### 【請求項9】

被処理物は、鉄系基材、亜鉛系基材及び/又はアルミ系基材からなる請求項7又は8記載 の表面処理金属。

【書類名】明細書

【発明の名称】化成処理剤及び表面処理金属

【技術分野】

[0001]

本発明は、化成処理剤及び表面処理金属に関する。

【背景技術】

#### [0002]

金属材料表面にカチオン電着塗装を施す場合、通常、耐食性、塗膜密着性等の性質を向上 させる目的で、化成処理が施されている。塗膜の密着性や耐食性をより向上させることが できる観点から化成処理において用いられてきたクロメート処理は、近年、クロムの有害 性が指摘されるようになっており、クロムを含まない化成処理剤の開発が必要とされてき た。このような化成処理としては、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理液が知られ ている (例えば、特許文献1参照)。

#### [00031

しかし、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理液によって得られた化成皮膜は、カチ オン電着塗装又は粉体塗装等により得られる塗膜との密着性が悪く、通常、このような塗 装の前処理工程として行われることは少なかった。

[0004] また、このようなジルコニウム化合物からなる金属表面処理液は、特に鉄系基材との密着 性が不充分であるために、鉄系基材上に良好な化成皮膜を形成することが困難であった。 このため、鉄、亜鉛、アルミニウム等の種々の金属素材からなる物品に対して一回の処理 ですべての金属の表面処理を行うことができず、作業性の観点から非効率的であった。し たがって、クロムを含まず、種々の金属素材からなる物品に対して一回で化成処理を施す ことができる化成処理剤の開発が望まれている。

[0005]

【特許文献1】特開平7-310189号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

本発明は、上記現状に鑑み、クロムを含まず、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属 に対して、リン酸亜鉛処理と同等以上の良好な化成処理を行うことができる化成処理剤を 提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

#### [0007]

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種 、フッ素、並びに、イソシアネート基及び/又はメラミン基を含有する水溶性エポキシ化 合物からなる化成処理剤であって、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群 より選ばれる少なくとも一種は、上記化成処理剤中の含有量が金属換算で20~1000 ① p p mであり、上記化成処理剤中の上記イソシアネート基及び/又はメラミン基を含有 する水溶性エポキシ化合物は、含有量が固形分濃度で5~5000ppmであることを特 徴とする化成処理剤でもある。

### [0008]

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種 、フッ素、水溶性エポキシ化合物、並びに、ポリイソシアネート化合物及び/又はメラミ ン樹脂からなる化成処理剤であって、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる 群より選ばれる少なくとも一種は、上記化成処理剤中の含有量が金属換算で20~100 00ppmであり、上記化成処理剤中の上記水溶性エポキシ化合物と上記ポリイソシアネ ート化合物及び/又はメラミン樹脂との合計量は、固形分濃度で5~5000ppmであ ることを特徴とする化成処理剤である。

[0009]

上記水溶性エポキシ化合物は、アミノ基を有することが好ましい。

上記化成処理剤は、更に、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミ ニウムイオン、マンガンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属 イオン (A) 、銅イオン (B) 及びケイ素含有化合物 (C) からなる群から選ばれる少な くとも1種を含有することが好ましい。

上記ケイ素含有化合物(C)は、シリカ、水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、ア ルキルシリケート類及びシランカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも一種で あることが好ましい。

上記化成処理剤は、pHが1.5~6.5であることが好ましい。

[0010] 本発明は、上記化成処理剤により形成された化成皮膜を有することを特徴とする表面処理 金属でもある。

上記化成皮膜は、皮膜量が化成処理剤に含まれる金属の合計量とエポキシ化合物に含まれ る炭素量との合計量で $0.1\sim500$  m g/m² であることが好ましい。

上記表面処理金属の被処理物は、鉄系基材、亜鉛系基材及び/又はアルミ系基材からなる ことが好ましい。

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種 [0011] 、並びに、フッ素を含有し、クロム等の有害な重金属イオンを含有しない化成処理剤であ る。例えば、ジルコニウム含有化成処理剤により金属基材を処理すると、化成処理剤中に 溶出した金属イオンがZrF62-のフッ素イオンを引き抜き、又、界面pHの上昇によ り、ジルコニウムの水酸化物又は酸化物が生成され、このジルコニウムの水酸化物又は酸 化物が基材表面に析出していると考えられる。

#### [0012]

このような化成処理剤中に、エポキシ化合物を含有させると、エポキシ化合物がジルコニ ウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種をキレートする。こ れによってジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種 からなる皮膜とエポキシ化合物皮膜との間に強固な密着性が得られるものと推測される。 上記エポキシ化合物皮膜は、有機成分からなるものであるため、更にその上に形成される 電着塗膜や粉体塗装による塗膜等を形成する樹脂成分との親和性が強く、これによって強 度の密着性が得られるものと推測される。

## [0013]

更に、本発明の化成処理剤は、硬化剤として作用する成分を含有するものであることから 、上記エポキシ化合物皮膜は、架橋反応を生じ、これによってより物理的性質に優れ、密 着性及び耐食性に優れた有機皮膜層を形成することができるものでもある。

#### [0 0 1 4]

上記化成処理剤に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる 少なくとも一種は、化成皮膜形成成分であり、基材にジルコニウム、チタン及びハフニウ ムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む化成皮膜が形成されることにより、基材 の耐食性や耐磨耗性を向上させ、更に、次に形成される塗膜との密着性を高めることがで きる。

[0015] 上記ジルコニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、K2ZrF6等のアルカリ 金属フルオロジルコネート; (NH4) 2 Ζ r F 6 等のフルオロジルコネート; Η 2 Ζ r F 6 等のフルオロジルコネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等;フッ化ジルコニウ ム;酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

[0016] 上記チタンの供給源としては特に限定されず、例えば、アルカリ金属フルオロチタネート 、(NH4)2TiF6等のフルオロチタネート;H2TiF6等のフルオロチタネート 酸等の可溶性フルオロチタネート等;フッ化チタン;酸化チタン等を挙げることができる

## [0017]

上記ハフニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、H2 HfF6 等のフルオロハ フネート酸:フッ化ハフニウム等を挙げることができる。

上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の供給 源としては、皮膜形成能が高いことからZrFe<sup>2-</sup>、TiFe<sup>2-</sup>、HfFe<sup>2-</sup>から なる群より選ばれる少なくとも一種を有する化合物が好ましい。

#### [0018]

上記化成処理剤に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる 少なくとも一種の含有量は、金属換算で下限20ppm、上限10000ppmの範囲で あることが好ましい。上記下限未満であると得られる化成皮膜の性能が不充分であり、上 記上限を超えると、それ以上の効果は望めず経済的に不利である。上記下限は50ppm がより好ましく、上記上限は2000ppmがより好ましい。

### [0019]

上記化成処理剤に含まれるフッ素は、基材のエッチング剤としての役割を果たすものであ る。上記フッ素の供給源としては特に限定されず、例えば、フッ化水素酸、フッ化アンモ ニウム、フッ化ホウ素酸、フッ化水素アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素ナト リウム等のフッ化物を挙げることができる。また、錯フッ化物としては、例えば、ヘキサ フルオロケイ酸塩が挙げられ、その具体例としてケイフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸亜 鉛、ケイフッ化水素酸マンガン、ケイフッ化水素酸マグネシウム、ケイフッ化水素酸ニッ ケル、ケイフッ化水素酸鉄、ケイフッ化水素酸カルシウム等を挙げることができる。

#### [0020]

本発明の化成処理剤は、水溶性エポキシ化合物を含有するものである。上記水溶性エポキ シ化合物を化成処理剤に配合すると、エポキシ骨格によって塗料樹脂との親和性が向上す るため、塗膜密着性が高まり、良好な安定性を示すことができると考えられる。

#### [0021]

上記水溶性エポキシ化合物としては、必要量を化成処理剤中に溶解できる程度の溶解性を 有するものであれば特に限定されず、エポキシ樹脂を骨格とするものであってよい。上記 エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビス フェノールF型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素添加ビス フェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加型エポキシ樹 脂、ビスフェノールドプロビレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ 樹脂等を挙げることができる。なかでも、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましく、 ビスフェノールFエピクロルヒドリン型エポキシ樹脂がより好ましい。

## [0022]

上記水溶性エポキシ化合物は、アミノ基を有することが好ましい。このようなアミノ基を 有する水溶性エポキシ化合物は、カチオン系化合物であり、親水/疎水のバランスを調整 しているために、水溶液のpHが上昇することによって不溶化し、析出するという性質を 有するものである。このため、金属/水溶液界面で p Hが上昇することによって上記エポ キシ化合物は、金属表面に析出しやすくなる。X線光電子分光分析による分析の結果では 、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種からなる 化成皮膜上に上記アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物が析出していることが明らかと なった。得られた化成皮膜がこのような構造を有することによって、密着性を向上させる ことができるものと推測される。上記アミノ基としては特に限定されず、例えば、-NH 2 基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノヒドロキシアミノ基、ジヒドロ キシアミノ基、その他1級~3級のアミンを有する化合物等を挙げることができる。

## [0023]

上記骨格を形成するエポキシ樹脂にアミノ基を導入する反応としては特に限定されるもの ではなく、溶媒中でエポキシ樹脂とアミン化合物とを混合する方法等の通常の方法を挙げ ることができる。

### [0024]

上記アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物の例としては、アデカレジンEM-0436 シリーズ、アデカレジンEM-0436Fシリーズ、アデカレジンEM0718シリーズ (いずれも旭電化工業社製) 等の市販の製品を使用することもできる。

#### [0025]

上記水溶性エポキシ化合物は、リン元素を有するものであってもよい。上記リン元素は、 リン酸エステル基として上記化溶性エポキシ化合物中に含まれることが好ましい。上記リ ン酸エステル基は、部分的にアルキル化されたものであってもよい。上記リン酸エステル 基は、上記エポキシ基とリン酸化合物との反応によってエポキシ化合物に導入することが できる。

#### [0026]

本発明の化成処理剤によって形成される皮膜は、硬化性を有するものである。すなわち、 皮膜形成後に硬化反応を生じる成分を含有することによって、塗膜の物理的性質を改善し 、密着性及び耐食性に優れた有機皮膜層を形成するものである。本発明においては、上記 化成処理剤を、更に、ポリイソシアネート化合物及び/又はメラミン樹脂を含有するもの とするか、又は、上記水溶性エポキシ化合物として、イソシアネート基及び/又はメラミ ン基を有する水溶性エポキシ化合物を含有するものとすることにより、得られる皮膜に硬 化性を与えることができる。また、本発明の化成処理剤としては、上記水溶性エポキシ化 合物としてイソシアネート基及び/又はメラミン基を有するものを使用し、同時にポリイ ソシアネート化合物及び/又はメラミン樹脂を含有するものであってもよい。

#### [0027]

上記ポリイソシアネート化合物及び/又はメラミン樹脂を有する化成処理剤を使用すると 、上記水溶性エポキシ化合物が析出する際、同時にポリイソシアネート化合物及び/又は メラミン樹脂が析出し、その後の処理工程で加熱を受けることによって硬化反応が生じ、 硬化膜が得られるものである。上記ポリイソシアネート化合物は、2以上のイソシアネー ト基を有する化合物であり、水性の化成処理剤中に安定して配合するために、ブロック剤 でブロックされたブロックボリイソシアネート化合物又はハーフブロックポリイソシアネ ート化合物を使用することが好ましい。

## [0028]

上記ブロック又はハーフブロックポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合 物にブロック剤を付加することによって得られ、加熱によりブロック剤が解離してイソシ アネート基が発生する。このイソシアネート基によって上記水溶性エポキシ化合物との間 に架橋反応が生じ、塗膜密着性が更に高められる。上記ポリイソシアネート化合物として は特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート (3量体を含む)、テトラ メチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイシシアネート等の脂肪族ジイ ソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4、4'ーメチレンビス (シクロヘキシル イソシアネート) 等の脂環族ポリイソシアネート、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシ アネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシ アネート等を挙げることができる。

#### [0029]

上記ブロック剤としては特に限定されず、例えば、n-ブタノール、n-ヘキシルアルコ ール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、フェノールカルビノール、メチル フェニルカルビノール等の一価のアルキル(又は芳香族)アルコール類:エチレングリコ ールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル等のセ ロソルブ類;フェノール、パラーtーブチルフェノール、クレゾール等のフェノール類; ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、メ チルアミルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類;εーカプロラクタ ム、γープチロラクタムに代表されるラクタム類等を挙げることができる。オキシム類及 びラクタム類のプロック剤は低温で解離するため、樹脂硬化性の観点からより好ましい。

[0030]

上記メラミン樹脂としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブト キシ基、i-プトキシ基等のアルコキシ基を有するアルコキシメチルメラミン樹脂等を挙 げることができる。上記アルコキシメチルメラミン樹脂は、通常メラミンにホルムアルデ ヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒドを付加反応又は付加縮合反応させて得たメチ ロールメラミン樹脂を、炭素数1~4の1価アルコールでエーテル化して得られる。本発 明においては、メチルエーテル基が好適である。

[0031]

上記メラミン樹脂の具体例としては、メトキシ基を有するタイプ(メチルエーテル型)と して、サイメル303、サイメル325、サイメル327、サイメル350、サイメル3 70、サイメル385(いずれも三井サイアナミッド(株)製)や、スミマールM40S 、スミマールM50S、スミマールM100(いずれも住友化学工業(株)製)等が挙げ られる。またブトキシ基を有するタイプ(ブチルエーテル型)としては、ユーバン20S E60、ユーバン20SE125、ユーバン20SE128(いずれも三井東圧化学(株 )製)や、スーパーベッカミンG821、スーパーベッカミンJ820(いずれも大日本 インキ化学工業(株)製)や、マイコート506 、マイコート508 (いずれも三井 サイアナミッド(株)製)等が挙げられる。さらに、混合エーテル型メラミンとしては、 サイメル235、サイメル238、サイメル254、サイメル266、サイメル267、 サイメル285、サイメル1141(いずれも三井サイアナミッド(株)製)や、ニカラ ックMX-40、ニカラックMX-45(いずれも三和ケミカル(株)製)等が挙げられ る。

[0032]

本発明の化成処理剤は、上記水溶性エポキシ化合物とポリイソシアネート化合物及び/又 はメラミン樹脂との合計量を固形分濃度で、下限5ppm、上限5000ppmの範囲内 で含有することが好ましい。5ppm未満であると、得られる化成皮膜中において、適正 な塗装後性能が得られないおそれがあり、5000ppmを超えると、効率的に化成皮膜 が形成されないおそれがある。より好ましい下限は30ppm、より好ましい上限は20 00ppmである。

[0033]

本発明の化成処理剤において、上記イソシアネート基及び/又はメラミン基を有する水溶 性エポキシ化合物を使用する場合、上記水溶性エポキシ化合物中のイソシアネート基及び /又はメラミン基によって、架橋反応が生じ、硬化膜を形成することができるものである

[0034]

上記イソシアネート基は、例えば、ブロック剤によってブロックされたハーフブロックジ イソシアネート化合物を水溶性エポキシ化合物と反応させることによって水溶性エポキシ 化合物中に導入することができる。

[0035]

上記ハーフブロックジイソシアネート化合物は、ジイソシアネート化合物とブロック剤と を、イソシアネート基が過剰となる割合で反応させることによって得ることができる。上 記反応において使用することができるブロック剤としては、上述した化合物を使用するこ とができる。上記ハーフブロックジイソシアネート化合物の合成、及び、ハーフブロック ジイソシアネート化合物と水溶性エポキシ化合物との反応は、特に限定されず、公知の方 法によって行うことができる。

[0036]

上記メラミン基を水溶性エポキシ化合物中に導入する方法としては特に限定されず、例え ば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等にサイメル3 85等のメラミン樹脂を添加し、80℃で2時間、加熱しながら攪拌する方法等を挙げる ことができる。

[0037]

本発明の化成処理剤においては、硬化反応を生じるエポキシ化合物とイソシアネート基及 び/又はメラミン基との官能基比が一定に保たれることから、上記水溶性エポキシ化合物 とポリイソシアネート化合物及び/又はメラミン樹脂とを使用するよりも、上記イソシア ネート基及び/又はメラミン基を有する水溶性エポキシ化合物を使用する方が好ましい。

### [0038]

本発明の化成処理剤は、上記イソシアネート基及び/又はメラミン基を有する水溶性エポ キシ化合物を固形分濃度で、下限5ppm、上限5000ppmの範囲内で含有すること が好ましい。5ppm未満であると、得られる化成皮膜中において、適正な塗装後性能が 得られないおそれがあり、5000ppmを超えると、効率的に化成皮膜が形成されない おそれがある。より好ましい下限は30ppm、より好ましい上限は2000ppmであ

## [0039]

本発明の化成処理剤は、更に、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ア ルミニウムイオン、マンガンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種( A) 、銅イオン (B) 、及び、ケイ素含有化合物 (C) からなる群から選ばれる少なくと も一種を含有することが好ましい。これらの成分を含有することによって、より塗膜密着 性を向上させることができる。

[0040] 上記亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、マンガ ンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属イオン(A)の含有量 は、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内であることが好ましい。1ppm未満で あると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると 、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下するおそれ がある。上記下限は、20ppmがより好ましく、上記上限は、2000ppmがより好 ましい。

#### [0041]

上記銅イオン(B)の含有量は、下限0.5ppm、上限100ppmの範囲内であるこ とが好ましい。 0. 5 p p m未満であると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好まし くない。100ppmを超えると、亜鉛系基材及びアルミニウム系基材に対して負の作用 をもたらすおそれがある。上記下限は、2ppmがより好ましく、上記上限は、50pp mがより好ましい。上記銅イオンは、特に、金属基材表面に置換めっきすることにより化 成皮膜を安定化する効果が高く、金属基材表面に生じる錆を安定化するため、他の成分と 比較して少量で高い効果を得ることができると推測される。

## [0042]

上記(A)及び(B)の各成分の供給源としては特に限定されず、例えば、硝酸化物、硫 酸化物、又は、フッ化物等として化成処理剤に配合することができる。なかでも、化成反 応に悪影響を及ぼさないため、硝酸化物が好ましい。

## [0043]

上記ケイ素含有化合物(C)としては特に限定されず、例えば、水分散性シリカ等のシリ カ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等の水溶性ケイ酸塩化合物、ケ イ酸エステル類、ジエチルシリケート等のアルキルシリケート類等を挙げることができる 。なかでも、化成皮膜のバリアー性を高める効果があることからシリカが好ましく、化成 処理剤中での分散性が高いことから水分散性シリカがより好ましい。上記水分散性シリカ としては特に限定されず、例えば、ナトリウム等の不純物が少ない、球状シリカ、鎖状シ リカ、アルミ修飾シリカ等を挙げることができる。上記球状シリカとしては特に限定され ず、例えば、「スノーテックスN」、「スノーテックスO」、「スノーテックスOXS」 、「スノーテックスUP」、「スノーテックスXS」、「スノーテックスAK」、「スノ ーテックスOUP」、「スノーテックスC」、「スノーテックスOL」(いずれも日産化 学工業株式会社製)等のコロイダルシリカや、「アエロジル」(日本アエロジル株式会社 製)等のヒュームドシリカ等を挙げることができる。上記鎖状シリカとしては特に限定さ れず、例えば、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-MO」、「スノー テックスPS-SO」(いずれも日産化学工業株式会社製)等のシリカゾル等を挙げるこ とができる。上記アルミ修飾シリカとしては、「アデライトAT-20A」(旭電化工業 株式会社製)等の市販のシリカゾル等を挙げることができる。

## [0044]

上記ケイ素含有化合物 (C) の含有量は、ケイ素成分として、下限1 p p m、上限5 0 0 0 p p m の範囲内であることが好ましい。 1 p p m未満であると、得られる化成皮膜の耐 食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみら れず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下するおそれがある。上記下限は、5ppm がより好ましく、上記上限は、2000ppmがより好ましい。

#### [0045]

上記ケイ素含有化合物(C)としては、更に、シランカップリング剤及びそれらの加水分 解物を挙げることもできる。上記シランカップリング剤としては特に限定されないが、例 えば、アミノ基含有シランカップリング剤等が好適に使用される。化成処理剤に上記アミ ノ基含有シランカップリング剤を配合することにより、化成皮膜と電着塗装、粉体塗装等 による塗膜との界面において硬化反応が促進され、両者の密着性が向上される。上記アミ ノ基含有シランカップリング剤としては、分子中に少なくとも1つのアミノ基を有し、か つ、シロキサン結合を有するものであれば特に限定されない。

#### [0046]

上記アミノ基含有シランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、N-2(アミ ノエチル) 3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2 (アミノエチル) 3-ア ミノプロビルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエト キシシラン、3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエトキシ シラン、3-トリエトキシシリル- N-  $(1,\ 3-$ ジメチル-プチリデン) プロピルアミ ン、N- (ビニルベンジル) -2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラ ン、N, N-ビス [3-(トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミン等を挙げる ことができる。

#### [0047]

上記シランカップリング剤は、その加水分解物であってもよい。上記シランカップリング 剤の加水分解物は、従来公知の方法、例えば、シランカップリング剤をイオン交換水に溶 解し、任意の酸で酸性に調整する方法等により製造することができる。

#### [0048]

上記(A)~(C)の各成分は、単独で使用しても、必要に応じて2以上の成分を併用し て使用するものであってもよい。 2 以上の成分を同時に使用する場合、各成分の含有量が それぞれ上記範囲内にあることが好ましく、各成分の合計量は、特に限定されるものでは ない。

特に好ましい組み合わせとしては、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン 、アルミニウムイオン、マンガンイオン、鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも一 種の金属イオン(A)と銅イオン(C)、ケイ素含有化合物(B)と銅イオン(C)の組 み合わせを挙げることができる。

#### [0049]

本発明の化成処理剤は、pHが下限1.5、上限6.5の範囲内に調整されていることが 好ましい。pH1. 5未満であると、水溶性エポキシ化合物が析出しにくくなるため、塗 膜密着性を充分に改善することができない場合がある。 p H が 6 . 5 を超えると、化成処 理反応が充分に進行しない場合がある。上記下限は、2.0がより好ましく、上記上限は 、5.5がより好ましい。上記下限は、2.5が更に好ましく、上記上限は、5.0が更 に好ましい。本発明の化成処理剤は、上述したような錯フッ化物イオンや、硝酸塩、硫酸 塩、フッ化物塩等を含有する場合があるため、pHを上記範囲内に調整するためには、ア ルカリ成分を添加することが好ましい。pHを調整するために使用することができるアル カリ成分としては特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、ア 特願2003-403687

ミン化合物等を挙げることができる。

[0050] 本発明の化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含有しないものであることが好ましい。 実質的にリン酸イオンを含まないとは、リン酸イオンが化成処理剤中の成分として作用す る程含まれていないことを意味する。上記化成処理剤が実質的にリン酸イオンを含まない ものであると、環境負荷の原因となるリンを実質的に使用することがなく、リン酸亜鉛処 理剤を使用する場合に発生するリン酸鉄、リン酸亜鉛等のようなスラッジの発生を抑制す ることができる。更に、リンによる環境負荷がなくなり、廃水作業性の点で大きな利点と なる。

[0051]

本発明の化成処理剤による金属表面の処理方法は、特に限定されるものではなく、金属表 面に上記化成処理剤を接触させることによって行うことができる。処理方法としては特に 限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法、ロールコート法等を挙げることができる。

[0052]

上記処理方法においては、処理液の温度を下限20℃、上限70℃の範囲内に調整するこ とによって行うことが好ましい。このような温度範囲内で反応を行うことによって、化成 処理反応を効率よく行うことができる。上記下限は、30℃であることがより好ましく、 上記上限は、50℃であることがより好ましい。処理時間は、化成処理剤の濃度や処理温 度によっても異なるが、20~300秒であることが好ましい。

[0053]

上記処理方法においては、上記化成処理剤によって化成処理される前に脱脂処理、脱脂後 水洗処理を行い、化成処理後に化成後水洗処理を行うことが好ましい。

[0054]

上記脱脂処理は、基材表面に付着している油分や汚れを除去するために行われるものであ り、無リン・無窒素脱脂洗浄液等の脱脂剤により、通常30~55℃において数分間程度 の浸漬処理がなされる。所望により、脱脂処理の前に、予備脱脂処理を行うことも可能で ある。

上記脱脂後水洗処理は、脱脂処理後の脱脂剤を水洗するために、大量の水洗水によって1 回又はそれ以上スプレー処理を行うことにより行われるものである。

[0055]

上記化成後水洗処理は、その後の各種塗装後の密着性、耐食性等に悪影響を及ぼさないよ うにするために、1回又はそれ以上により行われるものである。この場合、最終の水洗は 、純水で行われることが適当である。この化成後水洗処理においては、スプレー水洗又は 浸漬水洗のどちらでもよく、これらの方法を組み合わせて水洗することもできる。 また、本発明の化成処理剤を使用する化成処理は、表面調整処理等を行わなくてもよいこ

とから、作業性の点でも優れている。

[0056] 本発明の化成処理剤を使用する化成処理においては、上記化成後水洗処理の後で乾燥工程 は必ずしも必要ではない。乾燥工程を行わず化成皮膜がウェットな状態のまま、塗装を行 っても得られる性能に影響は与えない。また、乾燥工程を行う場合は、冷風乾燥、熱風乾 燥等を行うことが好ましい。熱風乾燥を行う場合、有機分の分解を防ぐためにも、300 ℃以下が好ましい。

[0057]

本発明の化成処理剤により処理される金属基材は、鉄系基材、アルミニウム系基材、及び 、亜鉛系基材等を挙げることができる。鉄、アルミニウム、及び、亜鉛系基材とは、基材 が鉄及び/又はその合金からなる鉄系基材、基材がアルミニウム及び/又はその合金から なるアルミニウム基材、基材が亜鉛及び/又はその合金からなる亜鉛系基材を意味する。 本発明の化成処理剤は、鉄系基材、アルミニウム系基材、及び、亜鉛系基材のうちの複数 の金属基材からなる被塗物の化成処理に対しても使用することができる。

[0058]

本発明の化成処理剤は、通常のジルコニウム等からなる化成処理剤においては、充分な途 膜密着性を得ることが困難である鉄系基材に対しても、良好な塗膜を形成することができ る点で好ましく、このため、特に少なくとも一部に鉄系基材を含む被処理物の処理にも使 用することができる点で優れた性質を有するものである。本発明の化成処理剤により形成 された化成皮膜を有する表面処理金属も本発明の一つである。

[0059]

上記鉄系基材としては特に限定されず、例えば、冷延鋼板、熱延鋼板等を挙げることがで きる。上記アルミニウム系基材としては特に限定されず、例えば、5000番系アルミニ ウム合金、6000番系アルミニウム合金等を挙げることができる。上記亜鉛系基材とし ては特に限定されず、例えば、亜鉛めっき鋼板、亜鉛ーニッケルめっき鋼板、亜鉛ー鉄め っき鋼板、亜鉛-クロムめっき鋼板、亜鉛-アルミニウムめっき鋼板、亜鉛-チタンめっ き鋼板、亜鉛-マグネシウムめっき鋼板、亜鉛-マンガンめっき鋼板等の亜鉛系の電気め っき、溶融めっき、蒸着めっき鋼板等の亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板等を挙げることが できる。上記化成処理剤を用いて、鉄、アルミニウム及び亜鉛系基材を同時に化成処理す ることができる。

[0 0 6 0]

本発明の化成処理剤により得られる化成皮膜は、皮膜量が化成処理剤に含まれる金属の合 計量とエポキシ化合物に含まれる炭素量との合計量で下限 $0.1 \,\mathrm{mg/m^2}$ 、上限500 $mg/m^2$  であることが好ましい。  $0.1mg/m^2$  未満であると、均一な化成皮膜が得 られず好ましくない。  $5\,0\,0\,\mathrm{m\,g}/\mathrm{m}^2$  を超えると、経済的に不利である。上記下限は、  $5 \text{ mg/m}^2$  がより好ましく、上記上限は、 $200 \text{ mg/m}^2$  がより好ましい。

[0061]

本発明の化成処理剤により形成された化成皮膜を有する金属基材に対して行うことができ る塗装としては特に限定されず、カチオン電着塗装、粉体塗装等の従来公知の塗装を行う ことができる。なかでも、鉄、亜鉛、アルミニウム等の全ての金属に対して良好な処置を 施すことができることから、少なくとも一部が鉄系基材からなる被処理物のカチオン電差 塗装の前処理として好適に使用することができる。上記カチオン電着塗装としては特に限 定されず、アミノ化エポキシ樹脂、アミノ化アクリル樹脂、スルホニウム化エポキシ樹脂 等からなる従来公知のカチオン電着塗料を塗布することができる。

## 【発明の効果】

[0062]

本発明の化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少 なくとも一種を皮膜形成成分として含有する化成処理剤である。本発明の化成処理剤によ って形成された化成皮膜は、塗膜との密着性が良好であるため、金属と塗膜との密着性を 改善させるための金属表面の前処理として使用することができる。更に、本発明の化成処 理剤は、従来ジルコニウム等からなる化成処理剤では充分な密着性を得ることができなか った鉄系基材に対しても良好な化成皮膜を形成することができるものであって、鉄、亜鉛 、アルミニウム等の種々の金属素材からなる被塗装物に対して一回の処理ですべての金属 に表面処理を行うことができるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

[0063]

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限 定されるものではない。また、実施例中、「部」は特に断りのない限り「質量部」を意味 し、「%」は特に断りのない限り「質量%」を意味する。

[0064]

製造例1 (アミノ基含有水溶性エポキシ化合物Aの製造方法)

エポキシ等量190のビスフェノールFエピクロルヒドリン型エポキシ化合物190質量 部にジエタノールアミン30部、酢酸セロソルブ110部を加え、100℃で2時間反応 させ、不揮発分70%のアミノ基含有水溶性エポキシ化合物Aを得た。

[0065]

製造例2 (リン元素を有するアミノ基含有水溶性エポキシ化合物Bの製造方法)

エポキシ等量190のビスフェノールFエピクロルヒドリン型エポキシ化合物190質量 部にリン酸モノエチル38部を配合し、130℃で3時間攪拌しリン元素を有するエポキ シ樹脂を得た。さらにジエタノールアミン30部、酢酸セロソルブ110部を加え、10 0℃で2時間反応させ、不揮発分70%のリン元素を有するアミノ基含有水溶性エポキシ 化合物Bを得た。

[0066]

製造例3(イソシアネート基を有するアミノ基含有水溶性エポキシ化合物Cの製造方法) NCOが13.3%、不揮発分75%のトリメチロールプロパンの2,4 ートルエンジイ ソシアネートプレコポリマーを100部、ノニルフェノール44部、ジメチルベンジルア ミン5部、酢酸セロソルプ65部を混合し、窒素下80℃で3時間攪拌、反応させ、不揮 発分70%、NCO%が20%の部分ブロック化ポリイソシアネートを得た。

上記製造例1で製造したアミノ基含有水溶性エポキシ化合物A70部と上記部分ブロック 化ポリイソシアネート30部を混合し、80℃で4時間攪拌して反応させた後、赤外線分 光分析でNCO基の吸収が完全になくなることを確認した。その後酢酸3部を混合し、さ らにイオン交換水で希釈して不揮発分25%、pH4.1であるイソシアネート基を有す るアミノ基含有水溶性エポキシ化合物Cを得た。

[0067]

製造例4(リン元素及びイソシアネート基を有するアミノ基含有水溶性エポキシ化合物D の製造方法)

上記製造例 1 で製造したアミノ基含有水溶性エポキシ化合物 A の代わりに、上記製造例 2 で製造したリン元素を有するアミノ基含有水溶性エポキシ化合物Bを使用する以外は、上 記製造例3と同様にしてリン元素及びイソシアネート基を有するアミノ基含有水溶性エポ キシ化合物Dを得た。

[0068]

樹脂製造例 5 (リン元素及びイソシアネート基を有するアミノ基含有水溶性エポキシ化合 物 E の製造方法)

エボキシ等量190のビスフェノールFエピクロルヒドリン型エポキシ樹脂の代わりにエ ポキシ等量500のビスフェノールAエピクロルヒドリン型エポキシ化合物を用い、さら にアミン付加の際にジエタノールアミン30部と酢酸セロソルブ110部の代わりにN-メチルエタノールアミン65部と酢酸セロソルブ245部を用いたこと以外は、上記製造 例4と同様にして、リン元素及びイソシアネート基を有するアミノ基含有水溶性エポキシ 化合物Eを得た。

[0069]

**事施例1~13、比較例5~12** 

市販の冷間圧延鍋板(SPCC-SD、日本テストパネル社製、70mm×150mm× 0.8 mm) 、亜鉛系めっき鋼板 (GA鋼板、日本テストパネル社製、70 mm×150 mm×0.8mm)、5000系アルミニウム(日本テストパネル社製、70mm×15 0 mm×0. 8 mm) 又は6 0 0 0 系アルミニウム (日本テストパネル社製、7 0 mm× 150mm×0.8mm)を基材として、下記の条件で塗装前処理を施した。

(1) 塗装前処理

脱脂処理:2質量%「サーフクリーナーEC92」(日本ペイント社製脱脂剤)で40℃ 、2分間浸漬処理した。

脱脂後水洗処理:水道水で30秒間スプレー処理した。

[0070]

化成処理:表1に示した組成を有する化成処理剤を調製し、表1に記載された条件で化成 処理剤中に金属基材を浸漬することによって、化成処理を行った。なお、pHの調整には 、硝酸及び水酸化ナトリウムを用いた。

[0071]

化成後水洗処理:水道水で30秒間スプレー処理した。更にイオン交換水で30秒間スプ

レー処理した。

水洗処理後の金属基材を乾燥せずにウェットなまま電着塗装を行った。

[0072]

化成処理剤1L当たり1m²の金属基材を処理した後に、「パワーニクス110」(日本 (2) 塗装 ペイント社製カチオン電着塗料) を用いて乾燥膜厚 2 0 μ mになるように電着塗装し、水 洗後、170℃で20分間加熱して焼き付け、試験板を作成した。

[0073]

比較例1~4

脱脂後水洗処理の後に、サーフファイン5N-8M (日本ペイント社製) を用いて室温で 30秒間表面調整を行い、サーフダインSD-6350(日本ペイント社製リン酸亜鉛系 化成処理剤)を用いて35℃で2分間浸漬処理を行うことで化成処理を施したこと以外は 実施例1と同様にして試験板を得た。化成処理剤の p H 及び処理条件は、表1に示した通 りである。

[0074]

**実施例14~17** 

ポリイソシアネート化合物としてデュラネートE402 (旭化成工業社製) 、メラミン樹 脂としてサイメル385 (三井サイアナミッド (株) 製) を使用し、表2に示した組成を 有する化成処理剤を調製し、実施例1と同様にして試験板を作成した。

[0075]

【表1】

			金属はソ	Si化合物	рН	処理時間 (秒)	温度 (℃)
No	Zr/Ti"	エポキシ化合物			4	60	40
実施例1	Zr (100ppm)	D (300ppm)	なし	なし	4	60	40
実施例2	Zr (100ppm)	E (300ppm)	Zn (500ppm)	なし	3, 5	120	40
実施例3	Zr/Ti (250/100)	D (4000ppm)	Mg (300ppm) +Ca (100ppm)	なし		90	25
実施例4	Zr (8000ppm)	C (1000ppm)	Mg (800ppm)	SiO <sub>2</sub> (3ppm)	2. 5	90	60
実施例5	Zr (30ppm)	D (100ppm)	Zn(2ppm)+Mg(2ppm)+Al(2ppm)	A (50ppm)	6	60	40
実施例6	Zr (100ppm)	E (300ppm)	Cu (5ppm)	なし	4_		40
実施例7	Zr (100ppm)	E (100ppm)	Zn (300ppm) +Mn (30ppm)	В (100ррт)	3	90	
実施例8	Zr (250ppm)	D (500ppm)	Zn (500ppm)	C (4500ppm)	4_	60	40
実施例9	Zr (500ppm)	C (300ppm)	Mg (500ppm)	D(100ppm)	4	60	40
実施例10		D (300ppm)	Fe (100ppm) +Zn (200ppm)	SiO <sub>2</sub> (50ppm)	4. 5	1000	35
実施例11		E (200ppm)	Cu (5ppm)	SiO <sub>2</sub> (100ppm)	4	120	40
実施例12		C (500ppm)	Zn (100ppm)	A (100ppm)	4	60	35
実施例13		E (300ppm)	Zn (500ppm)	SiO <sub>2</sub> (200ppm)	3. 5	60	40
比較例1	リン酸亜鉛	-	- ÷		_	120	35
	リン酸亜鉛	<del></del>	_	_	_	120	<u> </u>
比較例2			-	_	_	120	1-
比較例3	リン酸亜鉛	+		_		120	_
比較例4	+	A (500ppm)	Zn (500ppm)	SiO <sub>2</sub> (500ppm)	4	60	40
比較例5		B (25ppm)	Zn (500ppm) + Mg (500ppm)	なし	4	60	40
比較例6		B (500ppm)	Cu (80ppm)	なし	4	10	35
比較例7		A (500ppm)	なし	ケイ酸Na (0. 5ppm)	4	60	40
比較例8		F (300ppm)	なし	なし	4	60	40
比較例9		-	Fe (15000ppm)	SiO <sub>2</sub> (12000ppm)	4	60	40
比較例 1	-	F (100ppm)	Gu (200ppm)	なし	4	90	40
比較例1		F (500ppm)	Mn (0, 5ppm)	ケイ酸Na (0. 5ppm	) 4	3	18
比較例 1	2 Zr (10ppm)	( mqquub 1 )	mir (o. oppin)				

比較例 1 2 Zr (10ppm) F (500ppm) 注1) Z r 源としてはH<sub>2</sub> Z r F<sub>6</sub>を使用し、T i 源としてはH<sub>2</sub> T i F<sub>6</sub>を用いた。

注3) エポキシ化合物濃度は固形分濃度として表示

化合物F:デナキャストEM-101 (長瀬産業社製,エピピス型のエポキシ樹脂を乳化した水分散型エポキシ樹脂) 注4)SiO<sub>2</sub>やけい酸Naの濃度はSi成分濃度として表記。

Si化合物A; KBP-90 (信越シリコン社製)

Si化合物B;ァーアミノプロピルトリエトキシシラン(信越シリコン社製)

Si化合物C: Si化合物Bに酢酸を添加してpH4に調整した後、室温で3日間加水分解したもの

Si 化合物 D: γ - ヴ リシド キシプロビ ルトリエトキシシラン (信越シリコン社製)

注5) 処理を行った素材は下記のものである。

SPC:冷延鋼板:SPCC-SD (日本テストパネル社製)

GA:亜鉛系メッキ鋼板 (日本テストパネル社製)

5000Al ; 5000系アルミ (日本テストパネル社製) 6000Al : 6 0 0 0 系アルミ (日本テストパネル社製)

注6)各金属は硝酸塩を使用した。

[0076]

注2) Zr やTi やその他の金属イオン濃度は金属成分としての濃度

#### 【表2】

No	Zr/Ti	エポキシ化合物	ポリイソシア ネート化合物	メラミン 樹脂	рН	処理時間 (秒)	温度 (℃)
	7 (100)	F (250ppm)	50ppm	0ppm	3.5	60	40
実施例14	Zr (100ppm)			25ppm	4.0	60	35
実施例 1 5	Zr (200ppm)	B (250ppm)	25ppm				40
実施例16	Zr (100ppm)	F (300ppm)	0ppm	100ppm	4.5	60	
		A (300ppm)	3ppm	3ppm	3.7	60	40
実施例 1 7	Zr (150ppm)	A (300ppiii)	Оррии				

[0077]

### 評価試験

皮膜中の化成処理剤に含まれる金属の合計量とエポキシ化合物に含まれる炭素量との合計 量で表した。金属の合計量は、「XRF1700」(島津製作所製蛍光X線分析装置)を 用いて分析し、エポキシ化合物中の炭素量は、「RC412」(LECO社製水分分析装 置)を用いて分析した。

[0078]

化成処理剤1L当たり1m² の金属基材を処理した後、化成処理剤中の濁りを目視観察し た。評価結果を表3に示した。

- 3りなし
- ×:濁りあり

[0079]

〈二次密着性試験 (SDT) >

得られた試験板に、素地まで達する縦平行カットを2本入れた後、5%NaC1水溶液中 において50℃で480時間浸漬した。その後、カット部をテープ剥離し、塗料の剥離を 観察した。

- ◎:剥離なし
- 〇 · 若干剥離
- ×:剥離幅3mm以上

評価結果は、表3に示す。

[0080]

〈複合サイクル腐食試験 (CCT) >

実施例及び比較例において、電着塗装して得られた試験板をカッターナイフで傷つけた後 、湿潤工程1 (2時間、40℃、湿度95%)、塩水噴霧 (2時間、5%NaCl水溶液 、35℃)、乾燥工程1 (2時間、60℃)、湿潤工程2 (6時間、50℃、湿度95% )、乾燥工程2(2時間、60℃)、湿潤工程3(6時間、50℃、湿度95%)からな るサイクルを60サイクル実施した後、カット部両側最大ふくれ巾を測定した。評価基準 は、以下の通りである。

- ◎:0~3.5mm以下
- ○:3.6~7mm未満
- ×:7 m m 以上

評価結果は、表3に示す。

[0081]

### 【表3】

No	浴外観	素材	皮膜量 (mg/m²)	SDT	複合サイクル 腐食試験(C CT)の結果
実施例1	0	SPC	28	0	<b>©</b>
実施例2	0	SPC	43	0	©
実施例3	0	GA	57	0	0
実施例4	0	GA	83	0	<b>O</b>
実施例5	0	5000A1	5	0	0
実施例6	ō	SPC	31	0	0
実施例7	0	SPC	68	0	0
実施例8	0	SPC	47	0	0
実施例9	0	SPC	69	0	0
実施例10	0	GA	366	0	0
実施例11	0	SPC	53	0	©
実施例12	0	5000A1	73	0	0
実施例13	0	SPC	112	0	0
実施例14	0	SPC	45	0	0
実施例15	0	GA	61	0	0
実施例16	0	5000A1	47	0	0
実施例17	0	GA	53	0	0
比較例1	×	SPC	2400	0	0
比較例2	×	GA	3200	0	0
比較例3	×	5000A1	1800	0	0
比較例4	×	6000A1	1900	0	0
比較例5	0	SPC	72	×	×
比較例6	0	SPC	68	×	×
比較例7	0	GA	52	0	×
比較例8	0	6000A1	60	0	×
比較例9	T -	SPC	35	×	×
比較例10	×	SPC	553	×	×
比較例1		5000A1	57	×	×
比較例12		SPC	0.05	×	×

# [0082]

表3より、本発明の化成処理剤にはスラッジの発生がみられず、本発明の化成処理剤によ り得られた化成皮膜は、鉄系基材においても良好な塗膜密着性を有することが示された。 一方、比較例で調製した化成処理剤により得られる化成皮膜は、すべての項目で良好な結 果を得ることはできなかった。

## 【産業上の利用可能性】

## [0083]

本発明の化成処理剤は、クロム等の環境に対する負荷が大きい重金属を使用する必要がな く、本発明の化成処理剤を使用する化成処理においては、表面調整を行わなくても良好な 化成皮膜が形成されることから、作業性及びコストの面でも良好な化成処理剤である。更 に、本発明の化成処理剤は、鉄系基材に対しても充分な塗膜密着性を与えることができる ため、少なくとも一部に鉄系基材を含む被処理物に対しても処理を行うことができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

クロムを含まず、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して、リン酸亜鉛処理と 同等以上の良好な化成処理を行うことができる化成処理剤を提供する。

#### 【解決手段】

ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、 並びに、イソシアネート基及び/又はメラミン基を含有する水溶性エポキシ化合物からな る化成処理剤であって、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれ る少なくとも一種は、上記化成処理剤中の含有量が金属換算で20~10000ppmで あり、上記化成処理剤中の上記イソシアネート基及び/又はメラミン基を含有する水溶性 エポキシ化合物は、含有量が固形分濃度で5~5000ppmである化成処理剤。

【選択図】 なし

# 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-403687

受付番号 50301989007

書類名 特許願

担当官 第四担当上席 0 0 9 3

作成日 平成15年12月 5日

<認定情報·付加情報>

【提出日】 平成15年12月 2日

# 特願2003-403687

# 出願人履歷情報

## 識別番号

[000230054]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月 6日 新規登録 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 日本ペイント株式会社